

УДК 621.039.543.46

EDN YUETEJ

## Особенности кинетики разложения смешанного нитридного уран-плутониевого топлива

**М.П. Кривов<sup>1</sup>, А.В. Тенишев<sup>2</sup>, П.Н. Иванов<sup>1</sup>, Г.А. Киреев<sup>1</sup>, А-Л.А. Гришанова<sup>1</sup>**  
<sup>1</sup>АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва  
<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва  
MPKrivov@bochvar.ru

Приведены результаты термогравиметрических исследований некоторых составов смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ядерного топлива при высоких температурах (вплоть до 1900 °С). Рассчитаны удельные скорости потери массы смешанного нитрида в зависимости от содержания плутония. Зависимость скорости потери массы от содержания плутония нелинейная, наблюдается минимум для состава  $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$

**Ключевые слова:** СНУП топливо, термогравиметрия, нитрид урана, нитрид плутония, быстрые реакторы.

---

## Features of the kinetics of decomposition of mixed nitride uranium-plutonium fuel

**M.P. Krivov<sup>1</sup>, A.V. Tenishev<sup>2</sup>, P.N. Ivanov<sup>1</sup>, G.A. Kireev<sup>1</sup>, A-L.A. Grishanova<sup>1</sup>**  
<sup>1</sup>JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow  
<sup>2</sup>National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow  
MPKrivov@bochvar.ru

The results of the thermogravimetric studies of mixed nitride (MNIT) uranium-plutonium fuel composition at high temperatures (up to 1900 °C) are presented. The specific rates of mass loss of mixed nitride are calculated depending on the plutonium content. With an increase in the plutonium content in MNIT fuel, the temperature of the mass loss onset decreases, and the rate of mass loss increases, the corresponding analytical expression is obtained. The dependence of the mass loss rate on the plutonium content is nonlinear, with a minimum observed for  $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$  composition.

**Key words:** MNIT fuel, thermogravimetric analysis, uranium nitride, plutonium nitride, fast reactors.

---

### Введение

Согласно федеральной целевой программе «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010–2015 годов и на перспективу до 2020 года», одним из перспективных видов топлива для быстрых реакторов было выбрано смешанное нитридное уран-плутониевое (СНУП) топливо [1].

Одним из существенных недостатков смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива является высокое давление пара нитридов урана и плутония и их компонентов при температурах более 1900–2000 °С. Это может привести к переносу нитридов внутри твэла из

зон с максимальной температурой в зоны с минимальной, т.е. миграции нитрида урана/плутония от центра топливного сердечника к оболочке твэла. При таких температурах возможно разложение нитрида с выделением металлического урана/плутония и осаждение металла на стенках твэла, что может вызвать как повышение температуры стенки, так и диффузионное взаимодействие топливо – оболочка с образованием жидкой фазы и разрушением твэла [2].

При использовании в реакторах на быстрых нейтронах твэлов с нитридным ядерным топливом необходимо иметь надежные данные о термохимической стабильности нитридного топлива в широком диапазоне температур. В связи

с этим целью данной работы стало получение эмпирических зависимостей кинетики разложения СНУП топлива в зависимости от содержания плутония.

В данной работе исследована термохимическая стабильность вплоть до 1900 °С нитрида урана и СНУП топлива с массовым содержанием плутония в сумме урана и плутония - 5,9; 9,8; 12; 14; 16; 20; и 50 мас.%. Несмотря на важность термохимической стабильности, в литературе имеются лишь ограниченные данные термогравиметрического анализа для нитрида урана и некоторых составов смешанного нитрида [3-6]. Полученные результаты позволяют уточнить имеющиеся в литературе данные и расширяют диапазон исследуемых составов СНУП топлива.

### Изготовление образцов

Изготовление образцов СНУП топлива проводили с использованием моонитридов урана и плутония, полученных из исходных оксидов ( $\text{PuO}_2$  и  $\text{UO}_2$ ) карботермическим синтезом. Операции по изготовлению образцов проводились в атмосфере сухого азота ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  – не более 0,01 % каждого).

Для изготовления использовали: аппарат вихревого слоя ABC-150, лабораторная мельница, пресс-автомат, печи синтеза и спекания шахтного типа.

Синтез нитрида и изготовление дисков проводили по методике, используемой в работах [7-9]. Ниже приведены основные этапы получения конечных образцов.

Исходные материалы (диоксиды урана и плутония, технический углерод марки К-354) в заданных соотношениях смешивали в аппарате ABC-150. Перед карботермическим синтезом нитридов для обеспечения максимально полного прохождения реакции и снижения пылеуноса смесь исходных реагентов предварительно прессовали в цилиндрические брикеты. Далее их подвергали термообработке с изотермической выдержкой при 1500 °С последовательно в потоке азота и смеси азота с водородом. В среде азота происходило карботермическое восстановление смеси диоксидов урана и плутония с образованием смешанного моонитрида, а в среде азота с водородом – удаление остаточного углерода из него.

Термообработанные нитридные брикеты затем разрушали в молотковой мельнице и измельчали, используя ABC-150. К измельченному нитриду добавлялась сухая смазка (стеарат цинка), смесь гомогенизировалась в том же турбулентном смесителе ABC-150. Из

полученного порошка прессовали заготовки в форме таблеток.

Спрессованные таблетки подвергали термообработке в потоке смеси азота с водородом с изотермической выдержкой при 1900 °С до достижения плотности образцов  $>12 \text{ г/см}^3$ .

Внутренний диаметр тигля в термоанализаторе NETZSCH STA 449 F1 составляет 6 мм, что не позволяет исследовать таблетку целиком, поэтому спеченные таблетки нитрида приходилось разрушать на более мелкие фрагменты массой 50–500 мг, которые использовали для термогравиметрического анализа.

Содержание примеси углерода в образцах нитридного топлива определяли инфракрасно-абсорбционным методом на анализаторе углерода и серы «МЕТАВАК CS-30». Содержание углерода рассчитывали по измеренному с помощью инфракрасного детектора количеству диоксида углерода, выделяющемуся при термическом окислении пробы в потоке кислорода.

Содержание примеси кислорода определяли инфракрасно-абсорбционным методом на анализаторе «МЕТАВАК-АК». Используемый метод измерения основан на восстановительном плавлении в графитовом тигле навески анализируемого материала в потоке инертного газа-носителя – гелия. Количество выделившегося при восстановлении диоксида углерода измеряют с помощью инфракрасного детектора. Содержание кислорода в пробе рассчитывали из массы навески и количества измеренного диоксида углерода.

Примесный состав полученных образцов по кислороду и углероду составлял не более 0,15 мас.% каждого.

### Термогравиметрическое исследование

Термогравиметрические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F1 в потоке высокоочищенного гелия (класс очистки 7.0 – 99,99999 %). Термоанализатор совмещен с квадрупольным масс-спектрометром для анализа газовой атмосферы в печи. Гелий, подаваемый в печь, подвергался дополнительной очистке при помощи геттера MonoTorr, который уменьшает количество примесей в инертном газе до уровня  $<0,00001 \%$ . Скорость расхода гелия через печь составляла 70–100 мл/мин. Установка помещена в перчаточный бокс с инертной атмосферой и системой газоочистки.

Методика эксперимента включала в себя: нагрев образца в открытом вольфрамовом тигле со скоростью 10–30 °С/мин до 1900 °С,

выдержку при этой температуре в течение 30 минут и последующее контролируемое охлаждение до 1000 °С со скоростью 40 °С/мин.

В процессе эксперимента фиксировали следующие параметры: изменение массы образца в зависимости от температуры – термогравиметрическая (ТГ) кривая, скорость изменения массы образца – дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), ионный ток, регистрируемый квадрупольным масс-спектрометром для отношения массы к заряду равного 28, которое можно связать с выделением азота, и зависимость температуры образца от времени с помощью W-Re термомпары.

Перед каждым экспериментом проводили:

- отжиг печи с держателем образца и тиглем в вакууме;
- коррекцию по температурной программе исследования образца на пустой системе.

Проведены испытания на образцах нитрида урана и смешанного уран-плутониевого нитрида с массовой долей плутония в сумме урана и плутония 5,9; 9,8; 12; 14; 16; 20; и 50 мас. %.

Потеря массы при высокотемпературных испытаниях у нитрида урана и СНУП топлива происходит преимущественно за счет разложения соответствующего нитрида, удаления образовавшегося свободного азота (уравнение 1) и последующего испарения актинида с поверхности образца (уравнение 2).

$$U_{N_{Tb}} = U_{жид} + 1/2N_{2g}, \Delta H_{298}^0 = 291,4 \pm 8 \text{ кДж/моль} \quad (1)$$

$$U_{ж} = U_{г}, \Delta H_{298}^0 = 528,8 \pm 1,3 \text{ кДж/моль} \quad (2)$$

Поскольку разложение нитридного топлива является гетерогенной гетерофазной реакцией, то скорость химической реакции будет напрямую зависеть от площади поверхности образца.

Специально изготовить образцы правильной формы (цилиндр) таких размеров не представляется возможным, поэтому таблетку нитридного топлива разрушали на мелкие фрагменты, которые использовали в термогравиметрическом анализе. Конечно, площади поверхности фрагментов разрушенной таблетки будут отличаться друг от друга от эксперимента к эксперименту. И именно это отличие будет вносить наибольшую неопределенность при получении удельной скорости потери массы образца.

Чтобы свести к минимуму эту неопределенность, необходимо использовать образцы, близкие по массе и форм-фактору. Для расчета площади поверхности образец (фрагмент таб-

летки) аппроксимируется сферой. При такой аппроксимации образец будет иметь меньшую площадь поверхности, чем реальный образец, или какая-либо другая геометрическая фигура того же объема. В условиях, когда исследуется пористый образец неправильной формы, площадь которого определить прямым измерением не представляется возможным, аппроксимация сферой является наиболее удачным вариантом при расчете удельной скорости потери массы на единицу площади  $\frac{dm}{dt} \frac{1}{S}$  в рамках консервативного подхода при разработке сценариев аварии на АЭС, т.к. мы получим значения, заведомо приводящие к прогнозу более неблагоприятных результатов аварии. Зная исходную плотность таблетки и массу образца, можно рассчитать площадь поверхности образца в форме сферы по следующей формуле:

$$S = 4\pi \left( \frac{3m}{4\rho\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

где  $m$  (кг) и  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>) – масса и плотность образца.

Для определения справедливости данного подхода необходимо изготовить цилиндрические образцы нитридного топлива, которые поместятся в тигель термоанализатора, будут иметь минимально возможный вес и не терять при этом свою целостность при обращении с ними.

Экспериментально было установлено, что изготовить цилиндрический образец массой 100 мг и диаметром ~6 мм (минимальный размер пресс-формы для прессования таблеток нитридного топлива) не представляется возможным из-за их разрушения в процессе изготовления. Поэтому для изготовления образцов в виде цилиндра необходимо увеличивать массу образца до ~350 мг, что соответствует диску высотой 1 мм, диаметром 6 мм и плотностью 12,3 г/см<sup>3</sup>. Использование таких больших образцов в термоанализаторе несомненно приводит к более быстрому выходу из строя самого термоанализатора, но эти эксперименты необходимы для выбора подхода обработки данных, полученных на фрагментах таблеток неправильной формы, и определения удельной скорости потери массы с единицы площади образца.

Результаты удельной скорости потери массы образцов произвольной формы (фрагменты разрушенной таблетки) от содержания плутония приведены на рис. 1.

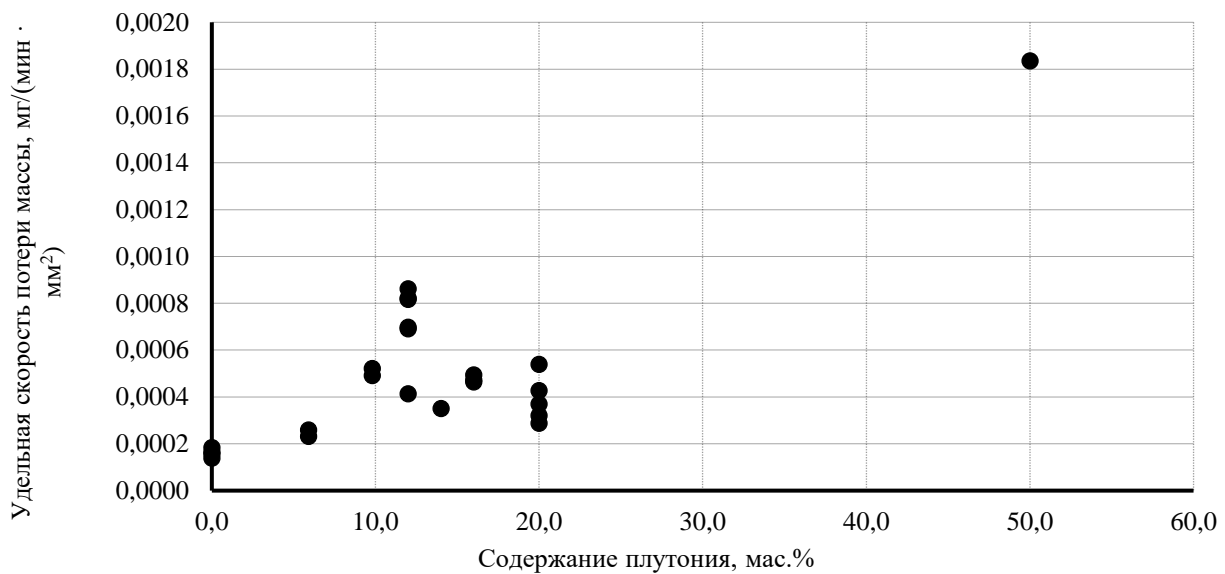


Рис. 1. Зависимость удельной скорости потери массы от содержания плутония при температуре 1900 °С

### Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, с увеличением содержания плутония скорость испарения растёт, но образцы топлива с содержанием плутония 20 мас.% выбиваются из этой зависимости. Скорость потери массы для данного состава ниже, чем у образцов с содержанием плутония 12 и 9,8 мас.%. При этом в экспериментах для

содержания 20 мас.% плутония использовались образцы разных партий, что исключает возможный брак образцов или случайную ошибку. В литературе было найдено косвенное подтверждение данному явлению: наличие отклонения параметра решетки от закона Вегарда (рис. 2). При этом именно нитрид с содержанием 20% имеет максимальное отрицательное отклонение от идеальности [10].

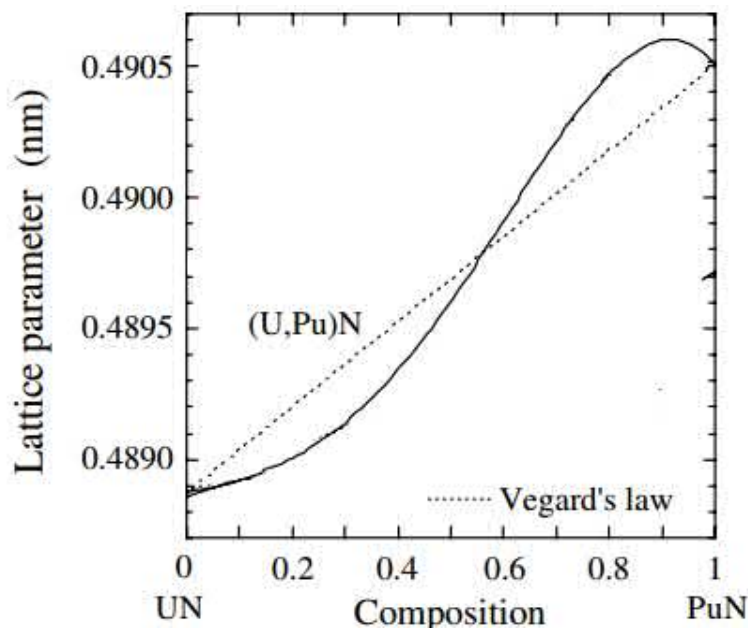


Рис. 2. Параметр решетки твердого раствора (U,Pu)N в зависимости от содержания плутония [11]

Дальнейшее микрорентгеноспектральное исследование образцов показало значительное обеднение поверхности образца по плутонию на ~6,4 мас.%. Несмотря на то что скорость потери массы для данного состава была ниже, чем для нитридов с содержанием плутония 12 и 9,8%, обеднение по плутонию было более чем в 3 раза выше (таблица). Скорость потери массы смешанных нитридов с 12 и 9,8% PuN выше, несмотря на то что «более легколетучий/менее стабильный» компонент (нитрид

плутония) содержится в них в меньшем количестве. При этом разница в содержании плутония на поверхности образцов ( $U_{0,88}Pu_{0,12}N$ ) до и после эксперимента составляет всего ~1,9%. Полученные данные ТГА и МРСА для твердого раствора смешанного нитрида ( $U_{0,8}Pu_{0,2}N$ ) могут указывать на отклонения некоторых свойств в непрерывном ряду твердых растворов UN–PuN для данного состава, а именно заметное уменьшение скорости диффузии более легколетучего компонента – плутония.

Таблица 1

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов СНУП топлива до и после изотермической выдержки

Среднее содержание плутония на поверхности образца до и после ТГА, мас.%			
$(U_{0,88}Pu_{0,12})N$		$(U_{0,8}Pu_{0,2})N$	
до	после	до	после
12,48	9,13	18,86	12,78
11,03	10,56	18,87	12,19

### Выводы

Проведено термогравиметрическое исследование некоторых составов СНУП топлива и нитрида урана при высоких температурах методом термогравиметрии в потоке высокочистого гелия до температур 1900 °С.

Установлено, что при увеличении содержания плутония в смешанных нитридах скорость потери массы возрастает, что указывает на преимущественное испарение нитрида плутония с поверхности образца.

Поверхность СНУП топлива обедняется по плутонию в высокотемпературных экспериментах в атмосфере, не содержащей азот.

Обнаружено, что в непрерывном ряду твердых растворов UN–PuN наблюдаются отклонения от идеальности. Скорость потери массы нитридов ( $U_{0,902}Pu_{0,098}N$ ) и ( $U_{0,88}Pu_{0,12}N$ ) выше, чем у ( $U_{0,8}Pu_{0,2}N$ ), несмотря на то что менее стабильный компонент PuN содержится в них в меньшем количестве. Полученные данные термогравиметрического и микрорентгеноспектрального анализа для твердого раствора состава ( $U_{0,8}Pu_{0,2}N$ ) указывают на заметное уменьшение скорости диффузии компонентов нитридного топлива для данного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной корпорации «Росатом» (в рамках выполнения государственного контракта от 15.05.2025 № Н.4о.241.08.25.1056).

### Список литературы

1. ПРОЕКТ «ПРОРЫВ» - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФУНДАМЕНТ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОЙ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ / Е. О. АДАМОВ, Р. М. АЛЕКСАХИН, Л. А. БОЛЬШОВ [и др.] // ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ЭНЕРГЕТИКА. – 2015. – Т. 1. – С. 5-12.
2. Термохимическая стабильность, радиационные испытания, изготовление и регенерация моонитридного топлива / Б. Д. Rogozkin, Н. М. Степеннова, Г. А. Бергман, А. А. Прошкин // Атомная энергия. – 2003. – Т. 95. – № 6. – С. 428-438.
3. Кривов, М. П. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НИТРИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА РЕСУРС ТВЭЛА / М. П. Кривов, Г. А. Куреев, А. В. Тенишев // Атомная энергия. – 2019. – Т. 127. – С. 25-29.
4. Кривов, М. П. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ТОПЛИВА МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ / М. П. Кривов, Г. А. Куреев, А. В. Тенишев // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2018. – Т. 92. – № 1. – С. 94-101.
5. Thermal stability investigation technique for uranium nitride / V. G. Baranov, A. V. Tennishev, R. S. Kuzmin [et al.] // Annals of Nuclear Energy. – 2016. – Vol. 87. – P. 784-792.

6. Thermogravimetric study of mixed uranium-plutonium fuel for prospective generation IV reactors / M. P. Krivov, G. A. Kireev, A. V. Tenishev [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – Vol. 567. – P. 153798.

7. Fabrication of (U,Pu)N Fuel Pellets / Y. Arai, S. Fukushima, K. Shiozawa, M. Handa // *Journal of Nuclear Materials*. – 1989. – Vol. 168. – P. 280-289.

8. Ganguly, C. Preparation, characterisation and out-of-pile property evaluation of (U,Pu)N fuel pellets / C. Ganguly, P. V. Hegde, A. K. Sengupta // *Journal of Nuclear Materials*. – 1991. – Vol. 178. – P. 234-241.

9. Fedorov, M. S. Application of the technology of carbothermal synthesis in the production of mixed uranium and plutonium nitride / M. S. Fedorov, et al. // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*. – 2020. – Т. 64. – № 2-2. – С. 142-147.

10. Высокотемпературное ядерное топливо / Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков, А. И. Каштанов, Т. С. Меньшикова. – М. : АТОМИЗДАТ, 1978. – 432 с.

11. Fabrication of nitride fuels for transmutation of minor actinides / K. Minato, M. Akabori, M. Takano [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2003. – Vol. 320. – № 1-2. – P. 18-24.

**Поступила в редакцию / Received** 05.09.2025

**Поступила после рецензирования / Revised** 28.10.2025

**Принята к публикации / Accepted** 05.10.2025